

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-114901

(43)Date of publication of application : 24.04.2001

(51)Int.Cl.

C08J 3/16  
C08L101/16

(21)Application number : 11-300982

(71)Applicant : TECHNOLOGY RESOURCES  
INCORPORATED:KK

(22)Date of filing : 22.10.1999

(72)Inventor : SUGANO GEN

### (54) METHOD FOR MANUFACTURING SPHERICAL COMPOSITE POWDER

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a polymeric spherical composite powder having a filler that improves mechanical, electrical and thermal properties on the surface or inside of the composite powder.

**SOLUTION:** The method of manufacturing a spherical composite powder comprises a step of heating and mixing a thermoplastic resin composition substantially consisting of a thermoplastic resin and at least one kind of fillers together with a dispersing medium that does not compatibilize with the composition at a temperature of the melting point of the composition or higher to disperse the mixture to a state of fine particles, and a step of cooling the fine particles obtained to a temperature of at most the melting point of the composition to obtain fine substantially spherical bodies having a mean particle diameter of 0.01-1,000  $\mu\text{m}$ .

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the withdrawal  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application] 17.02.2005

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-114901  
(P2001-114901A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 J 3/16		C 0 8 J 3/16	4 F 0 7 0
C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-300982

(22) 出願日 平成11年10月22日 (1999. 10. 22)

(71) 出願人 000133836  
株式会社テクノロジー・リソーシズ・イン  
コーポレーテッド  
東京都中央区月島2-2-10  
(72) 発明者 菅野 弦  
鎌倉市笛田860番地11  
(74) 代理人 100101719  
弁理士 野口 恭弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 球状複合粉体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 機械的、電気的、又は熱的性質を改良する充填剤を内部又は表面に有するポリマー球状複合粉体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性樹脂及び少なくとも1種の充填剤から実質的になる熱可塑性樹脂組成物をこの組成物と相溶性のない分散媒と共に、この組成物の融点以上の温度に加熱して混合し、微粒子に分散する工程、及び、得られた微粒をその融点以下の温度に冷却して平均粒径が0.01-1, 000  $\mu$ mの略球状の微小球体とする工程を含むことを特徴とする、球状複合粉体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 熱可塑性樹脂及び少なくとも 1 種の充填剤から実質的になる熱可塑性樹脂組成物を、この組成物と相溶性のない分散媒と共にこの組成物の融点以上の温度に加熱して混合し、微粒子に分散する工程

(1)、及び (2) 得られた熱可塑性樹脂組成物の微粒子をその融点以下の温度に冷却して、平均粒径が約 0.01  $\mu\text{m}$  以上約 1,000  $\mu\text{m}$  以下である、略球状の複合粉体とする工程 (2)、を含むことを特徴とする球状複合粉体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱可塑性樹脂組成物の球状複合粉体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、合成高分子、特に熱可塑性樹脂単独の球状粒子は、エマルジョン重合等により製造されている。又、熱可塑性樹脂の球状粒子の表面に種々の微細粉体を含有する層を被覆した複合粉体も公知であり、例えば、球状樹脂パウダー上に金属酸化物微粒子および／または金属水酸化物微粒子をメカノケミカル的にコーティングした化粧料（特開平 8-59433）、顔料をはじめとする各種微粒子を粒子内部に含有させた内包型複合粉体、例えば、樹脂粉体内部に酸化チタンや酸化亜鉛微粉体を分散させた複合粒子（特開平 9-30935）、樹脂粉体内部に着色顔料を分散させた複合粒子

（特開平 10-231232）等の内包型複合粉体に関する出願公開がある。しかしながら、熱可塑性樹脂と充填剤の組合せは限定されており、又所望の粒子径を有する球状複合粉体の製造方法も未だ確立されていない。熱可塑性樹脂と添加剤とを自由に組み合わせた熱可塑性樹脂組成物を選択し、しかも、この組成物を所望の粒子径を有した複合粉体とする製造方法が強く望まれている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、機械的、電気的、磁氣的、光学的、又は熱的性質を改良する、有機充填剤、無機充填剤又はこれらの混合物を内部又は表面に有する球状複合粉体の製造方法を提供することである。本発明は、例えば、紫外線、可視光線、赤外線、磁力線、電子線、放射線等を遮へいする充填剤が内部に分散された熱可塑性樹脂の球状複合粉体を簡便に製造する方法を提供しようとするものである。本発明の更に詳細な課題は、以下の詳細な説明から明らかになるであろう。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記諸課題は、以下の方法により解決された。すなわち、

項 1) (1) 熱可塑性樹脂及び少なくとも 1 種の充填剤から実質的になる熱可塑性樹脂組成物を、この組成物と相溶性のない分散媒と共に、この組成物の融点以上の温

度に加熱して混合し、微粒子に分散する工程 (1)、及び (2) 得られた熱可塑性樹脂組成物の微粒子をその融点以下の温度に冷却して、平均粒径が約 0.01  $\mu\text{m}$  以上であって約 1,000  $\mu\text{m}$  以下である、略球状の微小球体とする工程 (2)、を含むことを特徴とする球状複合粉体の製造方法。また、本発明の好ましい実施態様を以下に列挙する。

項 2) 熱可塑性樹脂と少なくとも 1 種の充填剤を混合して両者から実質的になる熱可塑性樹脂組成物を形成する工程とこの熱可塑性樹脂組成物を微粒子に分散する工程とを同時に実施する項 1) 記載の製造方法。

項 3) 工程 (1) に先行して、熱可塑性樹脂と少なくとも 1 種の充填剤とを混合して熱可塑性樹脂組成物を得る前工程を含む項 1) 記載の製造方法。

項 4) あらかじめ適当な粒度に機械的に粉碎した熱可塑性樹脂又はその組成物を使用する項 1) ないし項 3) いずれか 1 項に記載の製造方法。

項 5) 平均粒度が約 1 mm 以上 10 mm 以下である項 4) に記載の製造方法。

項 6) 熱可塑性樹脂又はその組成物と、常温 (25  $^{\circ}\text{C}$ ) で固体の成分を含む 2 以上の分散媒混合物とをあらかじめ良く混合した後に、融点以上の温度に加熱する項 1) ないし項 5) いずれか 1 項に記載の製造方法。

項 7) 少なくとも 1 種の充填剤が無機充填剤、有機充填剤、又はこれらの 2 種以上の混合物である項 1) ないし項 6) いずれか 1 項に記載の製造方法。

項 8) 熱可塑性樹脂の融点が 30  $^{\circ}\text{C}$  以上 300  $^{\circ}\text{C}$  以下である項 1) ないし項 7) いずれか 1 項に記載の製造方法。

項 9) 融点より 10  $^{\circ}\text{C}$  ないし 200  $^{\circ}\text{C}$  高い温度で加熱し、混合する項 1) ないし項 8) いずれか 1 項に記載の製造方法。

項 10) 熱可塑性樹脂が、ポリエチレン、ポリスチレン、ナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 11、ナイロン 12、テフロン、エチレン・酢酸ビニルコポリマー (EVA) よりなる群より選ばれた、項 1) ないし項 9) いずれか 1 項に記載の製造方法。

項 11) 分散媒が、室温ないし工程 (1) の加熱温度の範囲において、熱可塑性樹脂組成物に対して、貧溶媒（沈殿剤）である項 1) ないし項 10) いずれか 1 項に記載の製造方法。

項 12) 工程 (2) に続いて、該樹脂組成物および分散媒との混合物を、この組成物の融点以下に冷却した後に、(3) 該樹脂組成物に対して貧溶媒であって、分散媒に対して良溶媒である展開溶媒とこの混合物を混合して、該複合粉体を懸濁液とする工程 (3)、および (4) この懸濁液から目的とする球状複合粉体を分離する工程 (4)、を実施する、項 1) ないし項 11) いずれか 1 項に記載の製造方法。

項 13) 平均粒径が 1  $\mu\text{m}$  以上であって 100  $\mu\text{m}$  以下

である、項1)ないし項12)いずれか1項に記載の製造方法。

【0005】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の熱可塑性樹脂は、加熱により可塑性を有する樹脂であり、複合球状粉体を形成する上で、充填剤を保持するバインダーとなる。熱可塑性樹脂には、多くの合成高分子が該当し、本発明で好ましい例は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド類、特に各種ナイロン、例えばナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46、ポリエステル類、例えばポリエチレンテレフタート、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリふっ化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリスチレン、アクリル酸メチル・メタクリル酸メチルコポリマー、アクリロニトリル・スチレンコポリマー、エチレン・酢酸ビニルコポリマー(EVA)、エチレン・アクリル酸コポリマー、エチレン・プロピレンコポリマー、ABS樹脂(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレンコポリマー)、熱可塑性弾性体、例えばスチレン・ブタジエンブロックポリマー等の付加重合体である。

【0006】熱可塑性樹脂は、2種以上の、同種又は異種の、熱可塑性樹脂の混合物であっても良い。異種の熱可塑性樹脂混合物(ポリマーブレンド)の成分が非相溶である場合には、相溶化剤を用いて両相の分散を良好させることが好ましい。更に好ましくは混合状態を制御したいいわゆるポリマーアロイを本発明に用いることができる。ポリマーアロイを用いて、耐熱性、強靱性、造粒性を改良することができる。ポリマーアロイの例としては、ポリフェニレンオキサイド(PPO)/ポリスチレン(PS)、ポリベンズイミダゾール(PBI)/ポリイミド(PI)、PPO/ABS、ABS/ポリカーボネート(PC)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)/PC、PET/PC、PBT/PET、PBI/PI、ナイロン/変性ポリオレフィン、PBT/変性ポリオレフィン、ナイロン/PPO、ABS/ナイロン、ABS/PBT、ナイロン/PPO、ナイロン/ABS、ナイロン/PCを挙げることができ、その他の具体例は、高分子学会編、先端高分子材料シリーズ3「高性能ポリマーアロイ」、(平成3年、丸善)等に記載されている。

【0007】本発明の充填剤は、機械的、電気的、磁氣的、光学的、又は熱的性質を改良しうる性質を有し、少なくとも1種の有機充填剤、無機充填剤、及びこれらの2種以上の、同種又は異種の、充填剤の混合物であり、熱可塑性樹脂と混合可能な成分である。本発明の充填剤には、紫外線を吸収ないし散乱する物質、顔料、染料、赤外線吸収剤、電磁波ないし放射線の吸収剤等が含まれる。本発明の充填剤の例を挙げると、酸化チタン(チタ

ンホワイト)、酸化亜鉛、酸化鉄(ベンガラ、黄色酸化鉄、鉄黒、超微粒子酸化鉄)、酸化鉛、水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、窒化チタン、窒化ジルコニウム、酸化セレン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素、アルミン酸ストロンチウム、等である。本発明において、必要に応じて、機能の異なる又は同一の、2以上の異なった充填剤を併用することができる。充填剤は熱可塑性樹脂の球状粒子内部に含有させることが好ましいが、粒子表面を被覆するようにしても良い。又、充填剤に予め表面処理を行っておき、熱可塑性樹脂への内包や被覆を容易にしても良い。微粒子に分散する工程において、充填剤の熱可塑性樹脂への内包や被覆を行うこともできる。「実質的に熱可塑性樹脂及び充填剤からなる」とは、その他の成分が20重量%以下、好ましくは10重量%以下であって、充填剤の特性が阻害されないことを意味する。充填剤の熱可塑性樹脂組成物全体に対する配合量にはこの組成物が微粒子に分散され造粒される以上特に制限はないが、一般的には、0.1重量%以上90重量%以下、好ましくは0.1重量%以上50重量%以下、更に好ましくは0.1重量%以上20重量%以下である。

【0008】本発明の分散媒は、前記の工程(1)の分散工程において、熱可塑性樹脂組成物を微粒子に分散させるための連続相を形成し、熱可塑性樹脂と相溶性を有しない。相溶性を有しないとは、加熱温度において、1重量%以上の溶解度を有しないことをいう。分散媒は、好ましくは熱可塑性樹脂に対して、相溶性を有さず、好ましくは貧溶剤であることが望ましい。ここで、貧溶媒とは、所定温度における熱可塑性樹脂溶液に添加するとその熱可塑性樹脂の溶解度が減少するような溶媒をいう。本発明の分散媒は、2以上の分散媒の混合物であっても良く、熱可塑性樹脂組成物に対して、室温から工程(1)の加熱温度の範囲にわたり、貧溶媒であることが望ましい。本発明の分散媒は、熱可塑性樹脂組成物に対して、容量で、0.5倍以上5以下使用される。

【0009】本発明の分散媒の好ましい例は、ポリアルキレンオキサイド類、例えばポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール及びその誘導体(アセタール化体等)、ポリブテン、ワックス、天然ゴム、合成ゴム、例えばポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、石油樹脂等であり、これらを単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。ポリアルキレンオキサイド類は、異なった重合度のものが市販されており、これらの成分を適宜組み合わせることにより、工程(1)の分散温度において分散媒が所望の粘弾性を有するように調節することができる。

【0010】本発明において、熱可塑性樹脂組成物の融点は、示差走査熱量測定(DSC)法により測定した融点をいう。熱可塑性樹脂及び無機充填剤から実質的になる熱可塑性樹脂組成物の融点は、熱可塑性樹脂の融点で

近似することができる。種々の熱可塑性樹脂の融点は、ハンドブック類、製造メーカーの技術資料等に記載されている(例えば、実用プラスチック辞典、材料編、増補改訂、320ページ、表1-4(1993年、産業調査会発行)。例えば、ナイロン12の融点は、約180℃である。本発明において、熱可塑性樹脂の融点は30℃以上300℃以下であることが好ましい。工程(1)の微粒子分散工程の温度は、使用する熱可塑性樹脂の融点よりも、10℃ないし200℃高い温度に加熱し、好ましくは20℃ないし150℃高い温度に加熱し、混合することが好ましい。加熱温度が低すぎると、熱可塑性樹脂組成物は微粒子に分散されにくく、絡まった繊維状になりやすい。加熱温度が高すぎると、熱分解等が起こるために好ましくない。

【0011】本発明の製造方法において、工程(1)において樹脂組成物を分散媒中に微粒子に分散するための方法・装置は特に限定されない。例えば、ロール、パンバリーミキサー、ニーダー、単軸押出機、2軸押出機等によって分散することができる。本発明の造粒方法では、湿式攪拌造粒に属すると考えられ、微粒子を分裂する力である、攪拌による剪断力と、微粒子を保持する力である、組成物の粘弾性及び界面張力とのバランスにより、粒子サイズが決定され则认为られる。均一な粒子サイズ分布を得るためには、攪拌による剪断力と組成物の粘弾性を均一にすることが好ましく、このためには、密閉型の分散機を用いて、かつその分散機内部の温度分布を均一にすることが好ましい。

【0012】本発明において、工程(2)の後に、熱可塑性樹脂組成物と分散媒の混合物を、融点以下に冷却した後、該組成物の貧溶媒でかつ分散媒の良溶媒である展開溶媒とこの混合物を混合して、複合粉体の懸濁液としても良い。この場合、該混合物を冷却した後、クラッシャー等で粉砕したり、ペレットタイザーでペレット化したり、押出機、ロール等でシート状に成形してから展開溶媒中に浸漬してもよい。

【0013】展開溶媒としては、水、有機溶媒及びこれらの混合物を用いることができる。分散媒として、ポリアルキレンオキシド類を用いると、水を展開溶剤として使用することができる。複合粉体の懸濁液から目的とする球状複合粉体を、遠心分離、濾過、又はこれらの方法を組み合わせて分離することができる。分離した複合粉体は、必要に応じて、乾燥してから使用する。又、内包型複合粉体に、引き続き適当な物質で表面処理を行い、内包・被覆型複合粉体としても良い。表面処理の方法としては、湿式粉砕装置を用いて、内包型複合粉体表面に金属酸化物(鉄、亜鉛、アルミニウム、ジルコニウム、セリウム、コバルト等の酸化物)をメカノケミカル的に被覆する方法も採用できる(特開平8-59433)。

【0014】本発明の製造方法によれば、平均粒子径が約0.01μm以上であって約1,000μm以下の略

球状の粒子(以下、単に「球状粒子」ともいう。)を得ることができる。ここで、「略球状」とは、粒子の直交3軸の比が2以下のものをいう。略球状の粒子には、真球状の粒子を含むことはいうまでもない。約0.01μm以上とは、0.01μmの数分の1までを含むことをいう。約1,000μm以下とは、数mmの粒子径のものまで含むことを意味する。好ましくは、0.01μm以上であって、1,000μm以下の平均粒子径である。中でも平均粒子径が1μm以上であって100μm以下の粒子は、多くの用途に好ましく使用される。又、粒子径は、電子顕微鏡、光学顕微鏡等により測定できる。本発明の平均粒子径とは、粒子の直径の数平均をいう。

【0015】本発明の球状複合粉体は、化粧品添加剤、潤滑剤、微小スプレー、生化学用担体、複写機用トナー、磁性流体、電気粘性流体、導電ペースト、静電・帯電防止剤、電磁遮蔽剤、放射線遮蔽剤、プラスチックマグネット、圧電体、焦電体、誘電体、光触媒、癌温熱治療用磁性粉体、反射材料、CMP(Chemical Mechanical Polishing)スラリー等に使用できる。

【0016】化粧品配合用には、一般に3μm以上15μmの平均粒子径のものが好ましく使用される。合成高分子の球状粒子は、ローリング効果を有し、化粧品ののびがよく、サラサラした感触を与える。又、プレス製品への配合では、プレス性が向上するため、作業性が向上し、ワレの防止に有効である。球状複合粒子は、これらの特性を維持しつつ、充填剤が有する機能を付加することができる。酸化チタン又は酸化亜鉛を内包する球状複合粒子は、紫外線防止用の配合剤となる。その他、化粧品配合用としては、化粧品に従来から使用されてきた粉体、油剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、粘剤、殺菌剤、防腐剤、酸化防止剤、香料、色素を同時に配合することができる。

【0017】比重が1以下の線状合成高分子に原子番号の大きい化合物を配合して、水と同じ比重にした複合粉体は、原子炉中において中性子線等の遮蔽媒体として使用することができる。この場合に、合成高分子にアクリル酸等のイオン解離基を共重合して、粒子の会合を防止することも好ましい。

【0018】水酸化アルミニウム又はアルミニウム粉体を内包する複合粉体は、電磁波及び静電気の遮蔽に有効である。

【0019】本発明において、熱可塑性樹脂、充填剤、分散媒、展開溶剤、等の要素の好ましい例、又は、工程条件の好ましい範囲から任意の2以上を組み合わせた態様は、更に好ましい実施態様である。以下に本発明の実施例を挙げるが、本発明はこれに限られるものではない。

【0020】

【実施例】実施例1

ダイセル化学工業(株)製のダイアミド1640(ナイロン12)1Kgと酸化チタン30gとを、三洋化成工業(株)製のポリエチレングリコールP200000、1.3Kgと良く混合した後、2軸型の加圧混練機中で、230℃に均一に加熱しながら混合し、酸化チタン内包ナイロンの微粒子に分散した。得られた混合物を約150℃に冷却した後、分散媒である水20リットルと混合して酸化チタン内包ナイロン複合粉体の懸濁液とした。遠心分離法及び濾過法により目的とする複合粉体を分離した後、加熱乾燥して、平均粒子径が6μmの、酸化チタンを内包したほぼ真球状のナイロン複合粉体を得た。

#### 【0021】実施例2

実施例1において、三洋化成工業(株)製のポリエチレングリコールP200000に替えて、明成化学工業(株)製のポリエチレンオキサイドR150を使用する以外は全く同様にして、酸化チタンを内包したほぼ真球状のナイロン複合粉体を得た。

#### 【0022】実施例4

実施例1において、ダイセル化学工業(株)製のダイアミド1640に替えて、東レ(株)のナイロン6M1041LD(ナイロン6)を使用し、又、酸化チタン30gに替えて、純正化学社製サブミクロンのベンガラ顔料( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )を使用する以外は、同様に実施して、平均粒径が10μmの、ベンガラを内包したほぼ真球状のナイロン複合粉体を得た。

#### 【0023】実施例5

実施例1において、ダイセル化学工業(株)製のダイアミド1640に替えて、東ソー(株)のEVA樹脂ウルトラセンを使用し、又、酸化チタン30gに替えて、サブミクロンのベンガラ顔料( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )を使用する以外は、同様に実施して、平均粒径が約50μmの、ベンガラを内包したほぼ真球状のEVA複合粉体を得た。

#### 【0024】実施例6

1%の安定剤を含有したポリ塩化ビニル(PVC)をダイアミド1640(ナイロン12)の替わりに使用し、又、2軸型の加圧混練機に替えて連続式押出機を使用する以外は、実施例1と同様に実施して、酸化チタンを内包したPVC複合粉体を連続的に製造することができた。

#### 【0025】実施例7

酸化チタン30gの替わりに、根本特殊化学(株)製のアルミン酸ストロンチウム粉末100gを用いる以外は、実施例1と全く同様に実施して、アルミン酸ストロンチウムを内包したほぼ真球状のナイロン複合粉体を得た。

#### 実施例8

実施例1において、ダイアミド1640を用いる替わりに、ダイアミド2140又はダイアミドE62MS3を使用して同様に実施できた。実施例9実施例1において、ポリエチレングリコールP20000に替えて、P11000又はP6000を使用して同様に実施できた。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明の製造方法により、所望の粒子径を有して、粒子径分布の均一な熱可塑性樹脂の複合粉体を容易に得ることができる。チタンホワイトをナイロンに内包する球状複合粉体は、紫外線吸収効果を有した滑り剤として化粧品に配合することができる。ベンガラを内包するナイロン球状粉体等も化粧品に配合できる。アルミン酸ストロンチウム等の、いわゆる蓄光剤を内包する合成樹脂複合粉体は、日中の紫外線で励起され、夜間に可視光を放射するので、道路標示、ガードレール等に用いることができる。本発明は、又、酵素を担持する熱可塑性樹脂の球状複合粉体の製造方法に用いることができる。

## フロントページの続き

F ターム(参考) 4F070 AA08 AA13 AA15 AA18 AA22  
AA24 AA28 AA48 AA50 AA54  
AB08 AC13 AC15 AC19 AC73  
AC80 AC84 AC94 AE01 AE02  
AE22 BA02 BA03 CB03 CB05  
DA37 DC05 DC07 FB05  
4J002 AC012 AC032 AC082 AE032  
BA012 BB031 BB061 BB121  
BB172 BC031 BC061 BD041  
BD141 BD151 BE022 BF021  
BG031 BN151 CB001 CF061  
CG001 CH022 CL011 CL031  
CN031 DE096 DE106 DE116  
DE136 DE146 DE156 DF016  
DK006 FD016